

**A surface modified hard and wear resistant compound inorganic material containing a substrate, a porous ceramic or metal coating structure, and an inorganic nanocomposite material useful for external coating of buildings**

**Patent number:** DE10163646  
**Publication date:** 2003-07-03  
**Inventor:** HEBENSTREIT JUERGEN (DE); HOYER THOMAS (DE); VOIGT INGOLF (DE); VOIGTSBERGER BAERBEL (DE)  
**Applicant:** HERMSDORFER INST FUER TECH KER (DE)  
**Classification:**  
**- international:** C09D7/06; C09D1/00; B32B15/00; B32B18/00; B32B33/00; C08K9/06  
**- european:** B32B33/00; B05D5/08; B05D5/08C3; C23C4/10B; C23C4/12; C23C18/12; C23C24/08; C23C30/00; C25D5/48  
**Application number:** DE20011063646 20011221  
**Priority number(s):** DE20011063646 20011221

**Abstract of DE10163646**

A surface modified hard and wear resistant compound inorganic material combining dirt and water deflecting properties and containing three components, i.e. a substrate, a porous ceramic or metal coating structure, and an inorganic nanocomposite material which fills the pores of the porous ceramic material is new. A surface modified compound material giving water repellant and dirt repellant action, an antiadhesive effect, good wear resistance, substrate corrosion protection, and having electrical insulation properties, at least three components, i.e. a substrate in metal, plastics, or ceramics, which covers part or the whole of the surface, a ceramic, metal, or cermet of porous structure as the second component, obtained by plasma spraying, thermal spraying, sintering of powder layers of these materials (e.g. with binders), deposition from the gas phase, (CVD,PVD) or fro the liquid phase (sol-technique) electrodeposition, and possibly other processes. The third component is an organic/inorganic nano composite material which fills the pores of the second material and can also cover the surface. Independent claims are included for: (1) a process for production of surface modification involving production of the first component by thermal or plasma spraying; and (2) a nano composite layer cured by irradiation with microwaves.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



2.1.33

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 63 646 A 1**

⑤1 Int. Cl. 7:  
**C 09 D 7/06**  
C 09 D 1/00  
B 32 B 15/00  
B 32 B 18/00  
B 32 B 33/00  
C 08 K 9/06

⑦1 Aktenzeichen: 101-63-646:6  
②2 Anmeldetag: 21. 12. 2001  
④3 Offenlegungstag: 3. 7. 2003

Patent Dept. (TR-E) - LITERATUR	
Case-Interne Nummer	Erfasst am
21590	13.08.03 912

DE 101 63 646 A 1

⑦1 Anmelder:  
Hermsdorfer Institut für Technische Keramik e.V.,  
07629 Hermsdorf, DE  
  
⑦4 Vertreter:  
Däsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 07629 Hermsdorf

⑦2 Erfinder:  
Hebenstreit, Jürgen, ., (verstorben), ZZ; Hoyer,  
Thomas, Dr., 99438 Bad Berka, DE; Voigt, Ingolf, Dr.,  
07743 Jena, DE; Voigtsberger, Bärbel, Dr., 07639  
Bad Klosterlausnitz, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund und Verfahren zu seiner Herstellung

⑤7 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Härte und Verschleißbeständigkeit anorganischer Materialien mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften zu kombinieren.

Diese Aufgabe wird durch einen Werkstoffverbund aus drei Komponenten gelöst: ein Substrat, eine poröse Beschichtungsstruktur aus einer Keramik, einem Metall oder einem Cermet und ein anorganisch-organisches Nanokompositmaterial, das zumindest die Poren der zweiten Komponente ausfüllt.

Das erfindungsgemäße Material ist vielfältig, insbesondere aber nicht ausschließlich für Außenverkleidungen im Bauwesen, anwendbar.

DE 101 63 646 A 1

Best Available Copy

## Beschreibung

[0001] An die Eigenschaften von Werkstoffoberflächen werden oft eine Vielzahl von Anforderungen gestellt. Für viele Anwendungen sind ein Antihafteffekt und/oder schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften erforderlich, gepaart mit hoher Abrieb- und Verschleißbeständigkeit. Häufig handelt es sich um bewegliche Teile (Walzen, Rollen, Lager, Fadenführer etc.), bei denen Schmutzfilme zur negativen Beeinflussung der Lauf- und Führungseigenschaften führen. In anderen Fällen geht es direkt um die Antihafteffekte der Oberfläche gegenüber einem Produkt oder Hilfsstoff. Weitere Anforderungen sind z. B. elektrische Isolations- und Korrosionsschutzwirkung.

[0002] Bereits in einem DuPont-Patent von 1967 [1] wird beschrieben, wie man durch definierte Strukturierung hydrophober Oberflächen die wasserabstoßende Wirkung erhöhen kann.

[0003] In den letzten Jahren ist es Prof. Barthlott gelungen, den Mechanismus der schmutzabweisenden Eigenschaften bestimmter Pflanzenblätter aufzuklären [2]. Diese als Lotus-Effekt bekannt gewordene Selbstreinigungsfähigkeit beruht auf strukturierten hydrophoben Blattoberflächen. Solche Oberflächen sind extrem wasserabweisend. D. h. der Wasserrandwinkel ist größer als  $110^\circ$  und der Tropfen hat nahezu Kugelgestalt. Das Wasser rollt so auf einer geneigten Oberfläche ab (perlt ab). Dabei wird Schmutz vom Wasser aufgenommen und mit abtransportiert. Auf Grund der großen ökologischen und wirtschaftlichen Bedeutung gewinnt der Lotus-Effekt wachsendes Interesse. Für die technische Realisierung zeichnen sich zwei Hauptrichtungen ab:

1. Mit Hilfe der Mikrostrukturtechnik werden strukturierte Oberflächen erzeugt, die entweder auf hydrophobe Materialien übertragen oder mit einer hydrophoben Beschichtung versehen werden.
2. Mit Sol-Gel-Technik erzeugt man rauhe Schichten, die bereits hydrophobe Oberflächen aufweisen oder nachträglich hydrophobiert werden.

[0004] Bekannte Materialien mit Antihafteffekt bzw. schmutz- und wasserabweisenden Oberflächen sind Silicone und fluorierte polymere Kohlenwasserstoffverbindungen. Nachteilig sind deren geringe Abrieb- und Verschleißbeständigkeit.

[0005] Mit der Entwicklung von Nanokompositmaterialien, die Strukturelemente dieser Verbindungen enthalten, gelang es, die mechanische Beständigkeit zu erhöhen.

[0006] Die Central-Glass-Patente [4, 5, 6] beschreiben die Herstellung hydrophober rauher Oberflächen durch Mehrfachbeschichtung von Glas mit unterschiedlichen Sol-Gel-Materialien. Die rauhe Unterschicht besteht z. B. aus  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die hydrophobe Wirkung wird mit einer Deckschicht erreicht, die ein Fluoralkylsilan enthält.

[0007] Für viele Anwendungen ist die Härte und Verschleißfestigkeit derartiger Sol-Gel- oder Polymermaterialien bei weitem nicht ausreichend.

[0008] Härte und verschleißfeste Materialien findet man vor allem bei anorganischen Stoffen, wie z. B. Oxiden und Metallen. Deren Oberflächen zeigen jedoch keine dauerhaften Antihafteffekte und schmutz-/wasserabweisenden Oberflächen. Eine wichtige Methode, um derartige Materialien abzuscheiden ist das atmosphärische Plasmaspritzen (APS). APS wird seit Jahrzehnten erfolgreich zur Verbesserung von Produktoberflächen angewendet, z. B. zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit, der elektrischen Isolierung, der Wärmeisolierung oder zur Erzielung von Antihafteffekten oder Notlauf-eigenschaften. Dabei können sowohl Keramiken, Metalle

als auch Cermets (Keramik-Metall-Verbunde) eingesetzt werden. Die APS-Beschichtung führt in der Regel zu dicken Schichten (Schichtdicke  $> 40 \mu\text{m}$ ) mit einer Restporosität von 5–10%, die durch eine nachträgliche Versiegelung mit Epoxidharz geschlossen wird.

[0009] Mit der vorliegenden Erfindung gelingt es, die Härte und Verschleißbeständigkeit anorganischer Materialien mit Antihafteffekten und schmutz-/wasserabweisenden Eigenschaften zu kombinieren.

[0010] Dazu wird auf einem Substratmaterial mit im wesentlichen geschlossener Oberfläche ein Material mit hoher mechanischer Beständigkeit (z. B. Metall, Keramik, Cermet) in rauher und poröser Form aufgebracht. Das kann beispielsweise mit thermischen Spritzverfahren erfolgen. Die Poren werden mit einem Nanokompositmaterial ausgefüllt, das auch die Oberfläche der porösen Schicht bedecken kann, wobei die Rauigkeit nur wenig verringert wird. Man wählt ein Nanokomposit mit Antihafteffekten bzw. schmutz-/wasserabweisenden Oberflächeneigenschaften und einer gegenüber Siliconen und PTFE erhöhten mechanischen Stabilität.

[0011] Die Füllung der Poren bringt eine gegenüber den einzelnen Materialien erhöhte Abrieb- und Verschleißbeständigkeit. Die niedrige Oberflächenenergie des Nanokompositmaterials führt zu schmutz-/wasserabweisenden Oberflächeneigenschaften.

[0012] Durch die Füllung der Poren erzielt man weiterhin einen guten Korrosionsschutz, da aggressive Medien nicht mehr durch die Poren zum Substratmaterial dringen können.

[0013] Durch die Wahl geeigneter Materialien lassen sich elektrisch isolierende Schichten aufbauen.

[0014] Zur Füllung von Poren in anorganischen Materialien werden in der Literatur unterschiedliche Stoffe beschrieben.

[0015] Eine Versiegelung mit Polymeren (z. B. Metcoseal der Fa. Sulzer Metco) oder anorganischen Materialien (Sol-Gel [a-f, z], keramischen Schlickern, Gips, Zement) führt oft zu Eigenschaftsverbesserungen. So werden die Gaspermeabilität erniedrigt, Elastizität, Mikrohärtigkeit und Verschleißbeständigkeit erhöht sowie Korrosions- und Hochtemperaturbeständigkeit verbessert.

[0016] Schmutz- und wasserabweisende Wirkungen werden erzielt, wenn man Silicone oder fluorierte Polymere zur Versiegelung verwendet [m, n, o]. Das sind jedoch besonders weiche und mechanisch wenig stabile Stoffe.

[0017] Mit all diesen Porenfüllstoffen konnten Materialien mit sowohl deutlich erhöhter Verschleißbeständigkeit als auch schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften nicht realisiert werden. Das gelingt erst durch die Füllung der Poren mit Nanokompositmaterialien.

[1] US Patent 3,354,022, du Pont de Nemours, 1967  
Dettre, Jackson, Johnson  
Water-repellant surface

[2] Internat. Patent WO 96/04123, 1995

Barthlott

Self-cleaning surfaces of objects and process for producing same

[4] Europapaten 0 658 525, Central Glass, 1995

Takahashi, Hamaguchi, Otani, Nishida, Nakamura, Sugawara, Kondo, Akamatsu, Kai

Multilayered water-repellent film and method of forming same on glass substrate.

[5] US Patent 5,413,865, Central Glass, 1995

Nakamura, Yamazaki, Takahashi, Arai, Hamaguchi

Water-repellent metal oxide film and method of forming same on glass substrate

[6] Europapaten 0 748 775, Central Glass, 1996

Akamatsu, Nishida

Best Available Copy

Water-repellent glass plate having minutely roughed metal oxide base film

[a] Erickson, L. C.; Hawthorne, H. M.; Troczynski, T.; Hogmark, S.; Olsson, M.

Wear and micromechanical properties of microstructurally improved ceramic plasma sprayed coatings  
Adv. Ceram. Struct. Tribol. Appl., Proc. Int. Symp. (1995), 557-67.

[b] John, G.; Troczynski, T.

Surface modification of thermal sprayed coatings

Therm. Spray: Pract. Solutions, Eng. Probl., Proc. Natl. Therm. Spray Conf., 9<sup>th</sup> (1996), 483-488. Editor(s): Berndt, Chris C. Publisher: ASM International, Materials Park, Ohio.

[c] Moriya, K.; Zhao, Wenxhen; Ohmori, A.

Improvement of plasma sprayed ceramic coatings treated by sol-gel process

Therm. Spraying: Curr. Status Future Trends, Proc. Int. Therm. Spraying Conf., 14<sup>th</sup> (1995), Volume 2, 1017-1021. Editor(s): Ohmori, Akira.

Publisher: High Temperature Society of Japan, Osaka, Japan.

[d] JP 08134694 Kagaku Gijyutsuho Mukizaishitsu Kenkyushocho, Japan Wada, Kenji; Tsutsumi, Masayuki; Shimakage, Kazunobu; Hirai, Shinji Alkali-superresistant aluminium oxide composite films and their manufacture

[e] US 5925228 Sandia Corporation, USA

Panitz, Janda K.; Reed, Scott T.; Ashley, Carol S.; Neiser, Richard A.; Moffatt, William C.

Electrophoretically active sol-gel processes to backfill, seal, and/or densify porous, flawed, and/or cracked coatings on electrically conductive material

[f] Moriya, K., Tomino, H., Kandaka, Y., Hara, T.; Ohmori, A.

Sealing of plasma sprayed ceramic coatings by sol-gel process.

1994, Thermal Spray Ind. Applications,

Proc. of 7<sup>th</sup> Nat. Thermal Spray Conf., Boston, USA, Jun 20-24, 1994, pp. 549-553

[g] Troczynski, T., Yang, Q., John, G.

Post-deposition treatment of zirconia thermal barrier coatings using sol-gel alumina.

Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 8, No. 2 (1999) 229-234

[z] Zemanova, M.; Chovancova, M.; Fellner, P.; Prekopp, K. Corrosion resistance and quality of sealed porous alumina coatings Chem. Pap. (1998), 52(3), 152-155

[n] Okreglicki, Marek; Sartowski, Marek

Modification of plasma sprayed coatings by fillers and sealers Powloki Ochr. (1984), 12(6), 19-23

[m] ES 8605591 MIX INDUSTRIAL SA

Prodn. of non-stick low-friction surface - by plasma coating and sealing with fluoro-polymer.

[o] JP 63043227 Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan

Fluorinated resin-coated articles

#### Plasmagel

Ausführungsbeispiele - poröse Materialien

#### APS-Aluminiumoxid-Schicht

[0018] Aluminiumoxidpulver (Amperit 740.1 von Fa. H. C. Starck) wird bei ca. 3 bar Förderdruck mit etwa 18 Umdrehungen pro Minute (Pulverfördergerät Twin 10c von Fa. Sulzer Metco) in den Plasmabrenner gefördert. Das Stickstoffplasma brennt mit einem Plasmastrom von 450 A bei

einer Plasmaspannung von 75 V. Das Plasma wird im Abstand von etwa 115 mm über die zu beschichtende Oberfläche geführt. Es bildet sich eine poröse Aluminiumoxidschicht.

#### APS-Chromoxid-Schicht

[0019] Chromoxidpulver (Amperit 704.1 von Fa. H. C. Starck) wird bei ca. 3 bar Förderdruck mit etwa 18 Umdrehungen pro Minute (Pulverfördergerät Twin 10c von Fa. Sulzer Metco) in den Plasmabrenner gefördert. Das Stickstoffplasma brennt mit einem Plasmastrom von 450 A bei einer Plasmaspannung von 75 V. Das Plasma wird im Abstand von etwa 115 mm über die zu beschichtende Oberfläche geführt. Es bildet sich eine poröse Chromoxidschicht.

#### SiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Schicht

[0020] 20 ml Methyltriethoxysilan, 6 ml Tetraethoxysilan und 3 ml Propanol werden unter Rühren gemischt. Getrennt davon werden 3 ml Propanol, 6 ml Wasser und 0,02 ml konz. Salzsäure gemischt. Die letzte Mischung tropft man langsam zu der Silanlösung. Nach 20 min ist das Sol auf Raumtemperatur abgekühlt und wird durch ein 0,2 µm Spritzenfilter filtriert.

[0021] Beschichtet wird mit einer Tauchbeschichtungsapparatur mit Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 10 mm/s. Danach folgt Trocknung/Härtung nach folgendem Temperaturprogramm:

15 min bei 60°C,  
weiter bis 400°C mit 1 K/min,  
weiter bis 500°C mit 0,3 K/min.

[0022] Man erhält eine mikroporöse Schicht mit einer Dicke von 1 bis 3 µm.

#### TiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Schicht

[0023] 3,55 g Titanisopropylat werden in 6,88 g iso-Propanol gelöst. Diese Lösung tropft man unter Rühren in eine Mischung aus 0,172 ml 65%iger Salpetersäure und 45,04 g Wasser. Nach 1 Woche rühren kann mit dem entstandenen Sol beschichtet werden, z. B. mit einer Tauchbeschichtungsapparatur mit Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 10 mm/s. Das Einbrennen erfolgt 1 h bei 500°C.

#### ZrO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Schicht

[0024] 53 g Zirkon-n-butylat (80% in n-Butanol) tropft man unter Rühren in eine Mischung aus 10,1 g 65%ige Salpetersäure und 100 g Wasser. Nach 1 Woche rühren kann mit dem entstandenen Sol (wässrige Phase) beschichtet werden, z. B. mit einer Tauchbeschichtungsapparatur mit Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 10 mm/s.

[0025] Das Einbrennen erfolgt 1 h bei 500°C.

#### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sol-Gel-Schicht

[0026] 20 g Aluminium-sec-butylat werden in 3,75 g 2-Butanol gelöst. Diese Lösung tropft man unter Rühren zu einer Mischung aus 5,4 ml 1M HNO<sub>3</sub> und 133,5 g Wasser. Es wird Flüssigkeit abdestilliert, bis die Siedetemperatur 98°C beträgt. Anschließend kocht man das Sol 15 h am Rückfluss und filtriert gegebenenfalls durch einen groben Filter (z. B. 40 µm Porengröße). Danach kann mit dem entstandenen Sol beschichtet werden, z. B. mit einer Tauchbeschichtungsapparatur mit Ziehgeschwindigkeiten von 1 bis 10 mm/s.

Best Available Copy

Das Einbrennen erfolgt 1 h bei 500°C.

#### Elektrolytisch abgeschiedene poröse Chromschicht

[0027] Der Elektrolyt besteht aus einer schwefelsäurefreien wässrigen Lösung von 250 bis 400 g/l Chromsäure und 1 bis 5 g/l Essigsäure. Bei 8–12 V wird die Schicht mit Stromdichten von 80 bis 100 A/dm<sup>2</sup> abgeschieden. Das Bad muss gekühlt werden, so dass die Temperatur zwischen 10 und 20°C gehalten wird. Man verwendet Bleianoden mit 5 bis 10% Antimon.

#### Elektrolytisch abgeschiedene poröse Nickelschicht

[0028] Der Elektrolyt besteht aus: 1 l Wasser, 50 g Nickelammonsulfat, 10 g Ammoniumthiosulfat, 6 g Zinksulfat. Man verwendet Kohleanoden im Abstand von etwa 15 cm zur zu beschichtenden Oberfläche und scheidet bei 1,5 V mit Stromdichten von 0,3 A/dm<sup>2</sup> ab.

#### Pyrolyseschichten (Silicoater)

[0029] In die Kartusche eines handelsüblichen Butangasbrenners werden unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff etwa 0,1 bis 5%, vorzugsweise 1% Tetramethoxysilan eingefüllt. Anschließend wird die Kartusche in den Brenner eingebaut. Nachdem alle Teile Raumtemperatur angenommen haben, kann der Brenner in Betrieb genommen werden. Die zu beschichtende Oberfläche wird mehrfach mäanderförmig mit dem blauen Teil der Brennerflamme überstrichen. Es bildet sich eine dünne, poröse, transparente Schicht.

#### TiO<sub>2</sub>-Siebdruckschicht

[0030] In 296 g Triethanolamin und 3,4 g Acetylaceton werden 164 g Titandioxid P 25 (Degussa) und 157 g Hombitan LW-S (Sachtleben) mittels Dissolverscheibe und Dreiwälzwerk dispergiert. Die erhaltene Paste wird im Siebdruckverfahren als dünne Schicht auf Oberflächen gedruckt. Bei 450°C bildet sich eine poröse Titandioxidschicht (ca. 1 h).

#### Plasmagel

#### Ausführungsbeispiele – Nanokompositmaterialien

[0031] Nanokomposite bestehen aus einer organischen (z. B. Epoxide) oder anorganisch-organischen Polymermatrix (z. B. Siloxane) mit eingelagerten anorganischen Partikeln (bzw. Oxide von Silicium, Titan, Zirkon, Aluminium). Dabei haben die Partikel Durchmesser von 1 nm bis 1000 nm.

1. 475 g 3-Glycidoxypolytrimethoxysilan werden bei Raumtemperatur langsam unter Rühren mit 25 g 0,1 M Salzsäure versetzt. Darin löst man nach 1 h 185 g Bisphenol A und rührt noch 1 h. Dann werden 20 g Aerosil 300 (Degussa) in der Mischung dispergiert. Mit Alkoholen (z. B. Butanol) verdünnt man anschließend auf einen Feststoffgehalt von ca. 20%. Etwa 1 h vor dem Beschichtungsvorgang gibt man 15 g Methylimidazol zu der Lösung. Nach dem Auftrag erfolgt die Härtung bei 150 bis 200°C etwa 2 bis 5 min.  
2. Nanokompositlack inoCOAT HC oder inoCOAT XT der inoCermic GmbH, Hermsdorf  
Nach dem Auftrag und dem Abdunsten des Lösungsmittels erfolgt die Härtung bei 250°C innerhalb von

2 min.

3. 250 g Propyltriethoxysilan, 250 g Methyltriethoxysilan und 150 g Dynasil 40 (Degussa) werden in 500 g Ethanol gelöst. Man gibt langsam unter ständigem Rühren 350 g 0,1 M Salzsäure zu der Mischung und rührt 2 Stunden. Anschließend werden 200 g IPA-ST (kolloidale Siliciumdioxiddispersion von Nissan Chemicals) zugegeben. Nach dem Auftrag und dem Abdunsten des Lösungsmittels erfolgt die Härtung bei 250°C über 15 min.

4. 89 g Vinyltriethoxysilan und 111 g Mercaptopropyltrimethoxysilan werden in einer Mischung aus 500 g Butylacetat und 250 g Ethanol gelöst und langsam unter Rühren mit 70 g 0,1M Salzsäure versetzt. Nach 2 h Rühren werden in dieser Mischung 10 g Fällungskieselsäure FK 300 DS (Degussa) dispergiert. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur nicht über 30°C ansteigt. Kurz vor der Verarbeitung löst man 2 g Fotoinitiator (z. B. Irgacure 184 von Ciba) in der Mischung. Nach dem Auftrag und dem Abdunsten des Lösungsmittels erfolgt die Härtung mit UV-Licht, z. B. mit Hilfe einer Quecksilbermitteldrucklampe, 1200 W innerhalb von 15 s.

XXX In allen angegebenen Formulierungen lässt sich die schmutz- und wasserabweisende Wirkung erzielen bzw. erhöhen, wenn man vor dem Auftragen fluormodifizierte Verbindungen wie z. B. Fluoralkylalkoxysilane (vorzugsweise (3,3,3-Trifluorpropyl)trimethoxysilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan) oder Fluoralkylchlorsilane (z. B. (3,3,3-Trifluorpropyl)trichlorsilan, (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)trichlorsilan, (Heptadecafluor-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)trichlorsilan) zusetzt. Üblicherweise werden verwendet 0,05 bis 5%, vorzugsweise 0,5 bis 1%.

#### Patentansprüche

1. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund mit den Eigenschaften  
wasserabweisend,  
schmutzabweisend,  
Antihafteffekt,  
Verschleissbeständig,  
Korrosionsschutz für das Substratmaterial  
elektrisch isolierend,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass er sich aus mindestens 3 stofflichen Bestandteilen zusammensetzt.  
Der erste Bestandteil – das Substrat – ist ein Metall, ein Kunststoff (auch GFK, CFK) oder eine Keramik. Ein Teil der Oberfläche oder die gesamte Oberfläche wird durch die Bestandteile 2 und 3 bedeckt.  
? nähere Beschreibung: dichtporös, Gestalt???  
Der zweite Bestandteil ist eine Keramik, ein Metall oder ein Cermet mit poröser Struktur, hergestellt durch Plasmaspritzen/thermisches Spritzen...  
durch Sintern von Schichten aus Pulvern dieser Materialien (evtl. mit Bindern),  
durch Abscheidung aus der Gasphase (CVD, PVD),  
durch Abscheidung aus flüssiger Phase (Sol-Gel-Technik)  
durch Abscheidung mittels elektrischem Strom (Galvanik).  
? andere Verfahren?  
Der dritte Bestandteil ist ein anorganisch-organisches Nanokompositmaterial, das die Poren des zweiten Materials ausfüllt und darüber hinaus auch dessen Oberflä-

che bedecken kann.

die Oberflächenenergie zu minimieren.

2. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche rauh ist. Die Rauigkeit weist dabei einen Mittenrauhwert  $R_a$  im Bereich von 0,05  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1  $\mu\text{m}$  bis 50  $\mu\text{m}$ , eine gemittelte Rauhtiefe  $R_z$  im Bereich von 0,25  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 5  $\mu\text{m}$  bis 250  $\mu\text{m}$  und einen mittleren Rillenabstand  $RS_m$  von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10  $\mu\text{m}$  bis 500  $\mu\text{m}$  aufweist. 5
3. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität des zweiten Bestandteils zwischen 2 und 35% liegt und der Porendurchmesser 10 nm bis 10  $\mu\text{m}$  beträgt. 10
4. Verfahren zur Herstellung des oberflächenmodifizierten Werkstoffverbundes nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des ersten Bestandteiles thermische oder Plasmaspritzverfahren eingesetzt werden. 15
5. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Bestandteil (Nanokompositmaterial) durch Auftragung einer flüssigen Vorstufe und anschließende Trocknung und Aushärtung gebildet wird. 20
6. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der flüssigen Vorstufe durch Spritzen, Sprühen oder Vernebeln erfolgt. 25
7. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der flüssigen Vorstufe durch Pinsel- bzw. Bürstenauftrag, Verreiben, Walzen oder Rakeln erfolgt. 30
8. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung der flüssigen Vorstufe durch Tauchen, Fluten oder Lackvorhanggießen erfolgt. 35
9. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 4–7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung thermisch bei Temperaturen  $> 60^\circ$  erfolgt. 40
10. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 4–7, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung durch kurzzeitige Bestrahlung mit Licht, vorzugsweise UV-Licht erfolgt. 45
11. Nanokompositschicht nach Anspruch 5–8, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung mit Unterstützung von Mikrowellenstrahlung erfolgt. 50
12. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1–10, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Rauigkeit durch die Prozessparameter des thermischen oder Plasmaspritzprozesses erfolgt und durch die Beschichtung mit dem Nanokomposit nur wenig verändert wird. 55
13. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1–10, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Rauigkeit durch Einbettung von Mikropartikeln erfolgt, die der flüssigen Vorstufe des Nanokomposits zugesetzt werden. 60
14. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1–10, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung der Mikrorauigkeit durch eine Kombination von entsprechenden Parametern des Spritzprozesses und Einbettung von Mikropartikeln in die flüssige Vorstufe des Nanokomposits erfolgt. 65
15. Oberflächenmodifizierter Werkstoffverbund nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Bestandteil (Nanokompositmaterial) fluorkohlenwasserstoffmodifizierte Verbindungen enthält, um

Best Available Copy

- Leerseite -

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**